

28. 5. 2004

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 3 年 6 月 1 2 日

出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 3 - 1 6 8 2 6 1
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 1 6 8 2 6 1]

REC'D 15 JUL 2004

WIPO

PCT

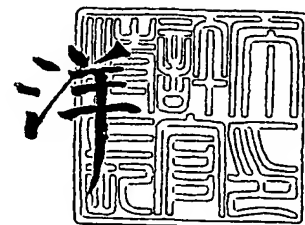
出 願 人
Applicant(s): 鐘淵化学工業株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 7 月 2 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願

【整理番号】 KEN-4231

【提出日】 平成15年 6月12日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08F283/12
C08L 51/04

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県高砂市高砂町宮前町 1-8 鐘淵化学工業株式会社
高砂工業所内

【氏名】 柴田 高男

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府摂津市鳥飼西 5-1-1 鐘淵化学工業株式会社
大阪工場内

【氏名】 高木 彰

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府摂津市鳥飼西 5-1-1 鐘淵化学工業株式会社
大阪工場内

【氏名】 三枝 一範

【特許出願人】

【識別番号】 000000941

【氏名又は名称】 鐘淵化学工業株式会社

【代表者】 武田 正利

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 005027

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ゴム変性スチレン系樹脂組成物

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ゴム変性スチレン系樹脂 (E) 99.9～97重量%およびポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体 (D) 0.1～3重量%からなるゴム変性スチレン系樹脂組成物であって、

ポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体 (D) が、ポリオルガノシロキサン (A) 60～95重量部の存在下に、分子内に重合性不飽和結合を2つ以上含む多官能性単量体 (b-1) 100～50重量%およびその他の共重合可能な単量体 (b-2) 0～50重量%からなる単量体混合物 (B) 0.01～8重量部を重合し、さらにビニル系単量体 (C) 5～40重量部 ((A)、(B) および (C) を合わせて100重量部) を重合して得られるものであることを特徴とする、ゴム変性スチレン系樹脂組成物。

【請求項2】 ポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体 (D) における単量体混合物 (B) が、0.1～5重量部であることを特徴とする、請求項1記載のゴム変性スチレン系樹脂組成物。

【請求項3】 ポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体 (D) において、ポリオルガノシロキサン (A) 70～90重量部であり、かつ、ビニル系単量体 (C) 10～30重量部 ((A)、(B) および (C) を合わせて100重量部) であることを特徴とする、請求項1または2に記載のゴム変性スチレン系樹脂組成物。

【請求項4】 ゴム変性スチレン系樹脂組成物が、ゴム変性スチレン系樹脂 (E) 99.9～99.1重量%およびポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体 (D) 0.1～0.9重量%からなることを特徴とする、請求項1～3のいずれかに記載のゴム変性スチレン系樹脂組成物。

【請求項5】 ポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体 (D) におけるビニル系単量体 (b-2) および (C) が、芳香族ビニル系単量体、シアン化ビニル系単量体、(メタ) アクリル酸エステル系単量体、カルボキシル基含有ビニル系単量体およびマレイミド系単量体よりなる群から選ばれた少なくとも1種

の単量体であることを特徴とする、請求項1～4のいずれかに記載のゴム変性スチレン系樹脂組成物。

【請求項6】 ポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体(D)におけるポリオルガノシロキサン(A)が、オルガノシロキサン99.99～97重量%とグラフト交叉剤0.01～3重量%とを重合してなることを特徴とする、請求項1～5のいずれかに記載のゴム変性スチレン系樹脂組成物。

【請求項7】 ポリオルガノシロキサン(A)が、オルガノシロキサン99.9～99.5重量%とグラフト交叉剤0.1～0.5重量%とを重合してなることを特徴とする、請求項1～6のいずれかに記載のゴム変性スチレン系樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体を少量配合するゴム変性スチレン系樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】

ゴム変性スチレン系樹脂、特にABS樹脂は、優れた耐衝撃性、耐熱性、剛性、引張特性、加工性などを有するため、各種雑貨、自動車の内外装用部材、ジャー炊飯器、電子レンジなどの家電製品のハウジングや部品、電話機、ファクシミリなどのOA機器のハウジングや部品などに広く使用されている。

【0003】

近年、ABS樹脂の欠点である耐候性を改良するために、ABS樹脂のゴム成分を、光、熱に対し不安定な二重結合を有するブタジエン系ゴムから二重結合をほとんど有さないアクリル系ゴムに置き換えたAAS樹脂が開発されている。しかし、アクリル系ゴムは、ブタジエン系ゴムに比べて耐衝撃性が発現しにくいという問題がある。

【0004】

AAS樹脂またはABS樹脂の耐衝撃性を改良する方法として、シリコンオ

イルを添加する方法（特許文献1および2参照）が提案されている

しかしながら、シリコンオイルを添加する従来の方法では、その添加量が多い場合、成形品表面の不具合を生じさせるという問題点を有していた。

【0005】

【特許文献1】

特開昭57-187346号公報

【0006】

【特許文献2】

特開2001-31830号公報

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、シリコンオイルを用いた場合の前記のごとき問題を解消し、耐衝撃性および引張特性に優れたゴム変性スチレン系樹脂組成物を提供するものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明は、ゴム変性スチレン系樹脂に、特定組成のポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体を少量配合することにより、成形品の表面性および耐衝撃性に優れた変性スチレン系樹脂組成物が得られることを見出し、本発明に至った。

【0009】

すなわち、本発明は、

ゴム変性スチレン系樹脂（E）99.9～97重量%およびポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体（D）0.1～3重量%からなるゴム変性スチレン系樹脂組成物であって、

ポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体（D）が、ポリオルガノシロキサン（A）60～95重量部の存在下に、分子内に重合性不飽和結合を2つ以上含む多官能性単量体（b-1）100～50重量%およびその他の共重合可能な単量体（b-2）0～50重量%からなる単量体混合物（B）0.01～8重量部を重合し、さらにビニル系単量体（C）5～40重量部（（A）、（B）および

(C) を合わせて 100 重量部) を重合して得られるものであることを特徴とする、ゴム変性スチレン系樹脂組成物 (請求項 1)、

ポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体 (D) における単量体混合物 (B) が、0.1～5 重量部であることを特徴とする、請求項 1 記載のゴム変性スチレン系樹脂組成物 (請求項 2)、

ポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体 (D) において、ポリオルガノシロキサン (A) 70～90 重量部であり、且つ、ビニル系単量体 (C) 10～30 重量部 ((A)、(B) および (C) を合わせて 100 重量部) であることを特徴とする、請求項 1 または 2 に記載のゴム変性スチレン系樹脂組成物 (請求項 3)、

ゴム変性スチレン系樹脂組成物が、ゴム変性スチレン系樹脂 (E) 99.9～99.1 重量% およびポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体 (D) 0.1～0.9 重量% からなることを特徴とする、請求項 1～3 のいずれかに記載のゴム変性スチレン系樹脂組成物 (請求項 4)、

ポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体 (D) におけるビニル系単量体 (b-2) および (C) が、芳香族ビニル系単量体、シアン化ビニル系単量体、(メタ) アクリル酸エステル系単量体、カルボキシル基含有ビニル系単量体およびマレイミド系単量体よりなる群から選ばれた少なくとも 1 種の単量体であることを特徴とする、請求項 1～4 のいずれかに記載のゴム変性スチレン系樹脂組成物 (請求項 5)、

ポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体 (D) におけるポリオルガノシロキサン (A) が、オルガノシロキサン 99.99～97 重量% およびグラフト交叉剤 0.01～3 重量% とを重合してなることを特徴とする、請求項 1～5 のいずれかに記載のゴム変性スチレン系樹脂組成物 (請求項 6)、および

ポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体 (D) におけるポリオルガノシロキサン (A) が、オルガノシロキサン 99.9～99.5 重量% およびグラフト交叉剤 0.1～0.5 重量% とを重合してなることを特徴とする請求項 1～6 のいずれかに記載のゴム変性スチレン系樹脂組成物 (請求項 7) に関する。

【0010】

【発明の実施の形態】

本発明のポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体 (D) は、ポリオルガノシロキサン (A) 60～95重量部の存在下に、分子内に重合性不飽和結合を2つ以上含む多官能性単量体 (b-1) 100～50重量%およびその他の共重合可能な単量体 (b-2) 0～50重量%からなる単量体 (B) 0.01～8重量部を重合し、さらにビニル系単量体 (C) 5～40重量部 ((A)、(B) および (C) を合わせて100重量部) を重合して得られるものである。

【0011】

本発明のポリオルガノシロキサン (A) は、オルガノシロキサンを重合することにより得ることができる。

【0012】

本発明に用いるオルガノシロキサン (A) は、一般式 $R_mSiO_{(4-m)/2}$ (式中、Rは置換または非置換の1価の炭化水素基であり、mは0～3の整数を示す) で表される構造単位を有するものであり、直鎖状、分岐状または環状構造を有するものでも良いが、環状構造を有するオリガノシロキサンが好ましい。このオルガノシロキサンの有する置換または非置換の1価の炭化水素基としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、フェニル基およびそれらをシアノ基などで置換した置換炭化水素基などをあげることができる。

【0013】

オルガノシロキサンの具体例としては、ヘキサメチルシクロトリシロキサン (D3)、オクタメチルシクロテトラシロキサン (D4)、デカチルシクロペンタシロキサン (D5)、ドデカメチルシクロヘキサシロキサン (D6)、トリメチルトリフェニルシクロトリシロキサンなどの環状化合物のほかに、直鎖状にあるいは分岐状のオルガノシロキサンをあげることができる。これらオルガノシロキサンは、単独でも、あるいは2種以上を併用することができる。

【0014】

本発明に用いるポリオルガノシロキサン (A) の重合ではグラフト交叉剤、必要によって架橋剤を使用することができる。

【0015】

本発明に用いるグラフト交叉剤としては、例えばp-ビニルフェニルメチルジメトキシシラン、p-ビニルフェニルエチルジメトキシシラン、2-(p-ビニルフェニル)エチルメチルジメトキシシラン、3-(p-ビニルベンゾイロキシ)プロピルメチルジメトキシシラン、p-ビニルフェニルメチルジメトキシシラン、ビニルメチルジメトキシシラン、テトラビニルテトラメチルシクロシロキサン、アリルメチルジメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン等があげられる。

【0016】

前記グラフト交叉剤の使用量は、オルガノシロキサンとグラフト交叉剤の合計を100重量%として0.01~3重量%であり、好ましくは0.1~1重量%であり、より好ましくは0.1~0.5重量%である。グラフト交叉剤の使用量が0.01重量%未満ではポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体(D)をパウダー状態で得ることが困難になる傾向にあり、グラフト交叉剤の使用量が3重量%を超える最終成形体の耐衝撃性が低下する傾向がある。

【0017】

本発明に用いる架橋剤としては、例えばメチルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシランなどの3官能性架橋剤、テトラエトキシシラン、1,3-ビス[2-(ジメトキシメチルシリル)エチル]ベンゼン、1,4-ビス[2-(ジメトキシメチルシリル)エチル]ベンゼン、1,3-ビス[1-(ジメトキシメチルシリル)エチル]ベンゼン、1-[1-(ジメトキシメチルシリル)エチル]-3-[2-(ジメトキシメチルシリル)エチル]ベンゼン、1-[1-(ジメトキシメチルシリル)エチル]-4-[2-(ジメトキシメチルシリル)エチル]ベンゼンなどの4官能性架橋剤をあげることができる。これら架橋剤は、1種単独で使用することも、あるいは2種以上を混合して用いることもできる。前記架橋剤の添加量は、ポリオルガノシロキサン(A)に対して10重量%以下、好ましくは3重量%以下を使用する。架橋剤の添加量が10重量%を超えると、ポリオルガノシロキサン(A)の柔軟性が損なわれるため、最終成形体の耐衝撃性改良効果が低下する傾向がある。

【0018】

本発明のポリオルガノシロキサン (A) の体積平均粒子径は、好ましくは 0.008~0.6 μm であり、より好ましくは 0.01~0.3 μm である。体積平均粒子径が 0.008 μm 未満では製造上ラテックスを安定的に得ることは難しく、0.6 μm を超えると最終成形体の耐衝撃性改良効果が低くなる傾向がある。

【0019】

本発明のポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体 (D) におけるポリオルガノシロキサン (A) 量は 60~95 重量部であり、好ましくは 70~90 重量部であり、さらに好ましくは 75~90 重量部である。ポリオルガノシロキサン (A) 量が 60 重量部未満では、最終に得られる変性スチレン系樹脂組成物の耐衝撃性改良効果が低下する傾向にあり、95 重量部を超えると、ポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体 (D) をパウダー状態で得ることが困難となる傾向がある。

【0020】

ポリオルガノシロキサン (A) は、米国特許第 2891920 号、同第 3294725 号明細書などに記載されている方法、すなわちオルガノシロキサンおよびグラフト交叉剤を、アルキルベンゼンスルホン酸などの乳化剤の存在下で、例えばホモジナイザーなどの高速攪拌機を用いた高速せん断により水中に乳化分散した後、乳化重合する方法により、製造することが好ましい。アルキルベンゼンスルホン酸は、ポリオルガノシロキサンの乳化剤として作用すると共に、重合開始剤ともなるので好適である。この乳化剤の使用量は、オルガノシロキサンおよびグラフト交叉剤の合計量に対して、通常 0.1~5 重量%、好ましくは 0.3~3 重量% である。また、重合温度は、通常 5~100℃ である。

【0021】

本発明のポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体 (D) における単量体混合物 (B) は、ポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体 (D) をパウダー状態で得るために使用するものであり、分子内に重合性不飽和結合を 2 つ以上含む多官能性単量体 (b-1) 100~50 重量%、好ましくは 100~80 重量%、およびその他の共重合可能なビニル単量体 (b-2) 0~50 重量%、好

ましくは0～20重量%からなる。多官能性単量体(b-1)の量が50重量%未満では最終成形体の耐衝撃性改良効果が低下し、ポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体(D)をパウダー状態で得にくい傾向にある。

【0022】

多官能性単量体(b-1)の具体例としては、例えば、メタクリル酸アリル、ジメタクリル酸エチレングリコール、ジメタクリル酸1,3-ブチレングリコール、ジビニルベンゼンなどがあげられる。これらは、単独で用いてもよく2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0023】

その他の共重合可能な単量体(b-2)の具体例としては、例えば、(i) スチレン、 α -メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-ブチルスチレン、クロルスチレン、ブロムスチレンなどの芳香族ビニル系単量体、(ii) アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのシアン化ビニル系単量体、(iii) アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸-2-エチルヘキシル、アクリル酸グリシジル、アクリル酸ヒドロキシエチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸グリシジル、メタクリル酸ヒドロキシエチルなどの(メタ)アクリル酸エステル系単量体、(iv) イタコン酸、(メタ)アクリル酸、フマル酸、マレイン酸などのカルボキシル基含有ビニル系単量体、(v) マレイミド、N-メチルマレイミド、N-エチルマレイミド、N-プロピルマレイミド、N-ブチルマレイミド、N-フェニルマレイミド、N-(p-メチルフェニル)マレイミドなどのマレイミド系単量体などがあげられる。これらは、単独で用いてもよく2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0024】

本発明のポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体(D)における単量体混合物(B)量は、0.01～8重量部であり、好ましくは0.05～6重量部であり、より好ましくは0.1～5重量部である。単量体混合物(B)量が0.01重量部未満では、ポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体(D)をパウダー状態で得にくい傾向にあり、また、8重量部を超えると、最終成形体の耐

衝撃性改良効果が低下する傾向がある。

【0025】

本発明のポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体 (D) におけるビニル系単量体 (C) は、ポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体 (D) とゴム変性スチレン系樹脂 (E) との相溶性を確保してゴム変性スチレン系樹脂 (E) にポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体 (D) を均一に分散させるために使用される成分である。具体的な単量体としては、前記ビニル系単量体 (B) 中のその他の共重合可能な単量体 (b-2) と同じものがあげられる。

【0026】

本発明のポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体 (D) におけるビニル系単量体 (C) 量は 5 ~ 40 重量部であり、好ましくは 10 ~ 35 重量部であり、更に好ましくは 10 ~ 30 重量部である。ビニル系単量体 (C) 量が 5 重量部未満では、ポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体 (D) をパウダー状態で得にくい傾向にあり、40 重量部を超えると、最終成形体の耐衝撃性改良効果が低下する傾向がある。

【0027】

本発明のポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体 (D) における、ポリオルガノシロキサン (A) 存在下での単量体混合物 (B) の重合、さらなる (C) のグラフト重合は、通常の乳化重合によって得ることができる。

【0028】

乳化重合によって得られたグラフト共重合体 (D) ラテックスからポリマーを分離する方法としては、例えばラテックスに (i) 塩化カルシウム、塩化マグネシウム、硫酸マグネシウムなどのアルカリ土類金属塩、(ii) 塩化ナトリウム、硫酸ナトリウムなどのアルカリ金属塩、(iii) 塩酸、硫酸、リン酸、酢酸などの無機酸および (iv) 有機酸を添加することによりラテックスを凝固させた後、脱水乾燥する方法があげられる。また、凍結凝固法、スプレー乾燥法も使用することもできる。

【0029】

得られたポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体 (D) は、ゴム変性ス

チレン系樹脂 (E) に配合され、樹脂組成物に優れた耐衝撃性を付与する。

【0030】

前記ゴム変性スチレン系樹脂 (E) としては、耐衝撃性ポリスチレン (HIPS)、スチレンーブタジエンーアクリロニトリル共重合体からなるABS樹脂、前記ABS樹脂のスチレンの一部または大部分を α -メチルスチレンまたはマレイミドなどに置き換えた耐熱ABS樹脂、前記ABS樹脂のブタジエンをエチレンープロピレン系ゴムやポリブチルアクリレートなどに置き換えた(耐熱)AES樹脂または(耐熱)AAS樹脂などがあげられる。これらのゴム変性スチレン系樹脂は、単独で用いてもよく、または2種以上の組み合わせで用いてよい。さらに、前記ゴム変性スチレン系樹脂 (E) とポリカーボネート、ポリアミド、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレートなどの1種または2種以上を組み合わせで用いてもよい。

【0031】

ゴム変性スチレン系樹脂 (E) に対する前記ポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体 (D) の配合量としては、耐衝撃性または加工性の点から、ゴム変性スチレン系樹脂99.9~97重量%に対し0.1~3重量%であり、さらには99.9~99.1重量部に対し0.1~0.9重量%配合することが好ましい。ポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体 (D) の配合量が0.1重量%未満では最終成形体の耐衝撃性改良効果が低下する傾向があり、3重量%を超えると引張特性が低下したり、加工性が低下する(成形品の表面に黒スジが発生する等の不具合が発生する) 傾向がある。

【0032】

ポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体 (D) とゴム変性スチレン系樹脂 (E) との樹脂組成物の製造は、ヘンシェルミキサー、リボンブレンダーなどで混合した後、ロール、単軸押出機、2軸押出機、ニーダーなどの熔融混練機で混練することにより行うことができる。

【0033】

この際、樹脂組成物には、通常使用される配合剤を、例えば顔料、着色剤、熱安定剤、酸化防止剤、可塑剤、滑剤、紫外線吸収剤、光安定剤、帯電防止剤など

を配合することができる。

【0034】

得られた耐衝撃性樹脂組成物の成形法としては、通常の熱可塑性樹脂組成物の成形に用いられる成形法、すなわち、射出成形法、押出成形法、ブロー成形法、カレンダー成形法などを適用することができる。

【0035】

【実施例】

以下、本発明を実施例に基づき具体的に説明するが、本発明はこれらのみに限定するものではない。

【0036】

なお、実施例および比較例における評価方法を、以下にまとめて示す。

【0037】

〔重合転化率〕

製造例1に記載の方法により得られたラテックスを120℃の熱風乾燥機で1時間乾燥して固形成分量を求め、 $(\text{固形成分量} / \text{仕込み単量体量}) \times 100 (\%)$ の計算式にて算出した。

【0038】

〔体積平均粒子径〕

製造例1に記載の方法により得られたポリオルガノシロキサン粒子の体積平均粒子径を、ラテックスの状態で測定した。測定装置として、LEED & NORTHRUP INSTRUMENTS社のMICROTRAC UPAを用いて、光散乱法により体積平均粒子径(μm)を測定した。

【0039】

〔パウダー特性〕

製造例1に記載の方法により得られたポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体ラテックスを凝固、脱水、乾燥した後のパウダー状態を、下記基準で評価した。

◎：パウダー表面に粘着感がなく、良好なパウダーが得られた。

○：パウダー表面に粘着感があるものの、パウダーが得られた。

×: 大きな塊となり、パウダーが得られなかった。

【0040】

〔耐衝撃性〕

実施例1に記載の方法により得られたペレット状の樹脂組成物を、射出成形機（（株）ファナック製、FAS-75D）を用いてシリンダー設定温度240℃にて、1/4インチバー形状（127×12.7×厚み6.35mm）の試験片を作製した。該試験片を、ASTM D-256に準じて、23℃にてノッチ付きIZOD衝撃強度（単位：J/m）を測定した。

【0041】

〔引張強度〕

実施例1に記載の方法により得られたペレット状の樹脂組成物を、射出成形機（（株）ファナック製、FAS-75D）を用いてシリンダー設定温度240℃にてASTM D-638記載のASTM-1号ダンベル（厚み3mm）の試験片を作製した。該試験片を、ASTM D-638に準じて、23℃にてオートグラフ（島津製作所製、DSS-2000）を用いて引張速度10mm/秒で引張強度（単位：MPa）を測定した。

【0042】

〔成形加工性〕

実施例1に記載の方法により得られたペレット状の樹脂組成物を、射出成形機（（株）ファナック製、FAS-100B）を用いてシリンダー設定温度240℃にて平板（100×150mm、厚さ2mm）を20枚連続成形し、成形品の表面を目視にて下記基準で評価した。

○: 20枚中すべてに表面不具合（黒スジの発生）が観察されない。

×: 黒いスジ状の表面不具合が1枚以上観察された。

【0043】

(A) ポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体の製造

(製造例1) ポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体(D-1)の製造
攪拌機、還流冷却器、窒素吹込口、単量体追加口および温度計を備えた反応器に、純水300重量部、オクタメチルシクロテトラシロキサン99.8重量部、

メルカプトプロピルジメトキシメチルシラン 0.2 部およびドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ 0.5 重量部 (固形分) からなる混合物をホモミキサー (TOKUSHU KIKAI KOGYO 製モデル M) で 7000 rpm で 5 分間攪拌してエマルジョンを調製したものを一括投入した。

次に、ドデシルベンゼンスルホン酸 1.5 重量部を 10 重量% 水溶液として添加し、攪拌しながら窒素気流下で 80℃ まで昇温した。80℃ で 10 時間攪拌を続けた後、23℃ に冷却して 20 時間放置した。その後、水酸化ナトリウム水溶液を添加して、得られたラテックスの pH を 6.5 に調節して重合を終了し、ポリオルガノシロキサン (A-1) ラテックスを得た。得られたポリオルガノシロキサン (A-1) ラテックスの体積平均粒子径は、0.19 μ m であった。

続いて、攪拌機、還流冷却器、窒素吹込口、単量体追加口および温度計を備えた反応器に、純水 250 重量部、および上記ポリオルガノシロキサン (A-1) ラテックス 89 重量部 (固形分換算) を仕込み、攪拌しながら窒素気流下で 60℃ まで昇温した。60℃ 到達後、ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート 0.2 重量部、エチレンジアミン 4 酢酸 2 ナトリウム 0.01 重量部および硫酸第一鉄 (七水塩) 0.0025 重量部を加えた後、メタクリル酸アリル 1 重量部およびクメンハイドロパーオキサイド 0.01 重量部の混合物を一括追加し、60℃ で 1 時間攪拌を続けた。その後、アクリロニトリル 2.5 重量部、スチレン 7.5 重量部、クメンハイドロパーオキサイド 0.01 重量部の混合物を 1 時間かけて滴下追加し、追加終了後 1 時間攪拌を続けて、グラフト共重合体 (D-1) ラテックスを得た。重合転化率は 99% であった。

得られたラテックスに対して塩化カルシウム 4 重量部を 5 重量% 水溶液として添加し、凝固スラリーを得た。凝固スラリーを 95℃ まで加熱した後、50℃ まで冷却して脱水後、乾燥させてパウダー状のポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体 (D-1) を得た。

【0044】

(製造例 2~6) ポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体 (D-2~6)

表 1 に示したように、ポリオルガノシロキサン (A-1) およびメタクリル酸



アリル (B) 組成比を変更した以外は、製造例 1 と同様にしてパウダー状のポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体 (D-2) ~ (D-6) を得た。

(製造例 7) ポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体 (D-7)

表 1 に示したように、ポリオルガノシロキサン製造時のメルカプトプロピルジメトキシメチルシラン使用量を 0.2 部から 5.0 部に変更した以外は、製造例 2 と同様にしてパウダー状のポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体 (D-7) を得た。得られたポリオルガノシロキサンラテックス (A-2) の体積平均粒子径は、 $0.19 \mu\text{m}$ であった。

【0045】

ポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体 (D-1) ~ (D-7) の単量体組成、重合転化率および得られたパウダー状態を表 1 に示す。

【0046】

【表1】

| グラフト共重合体(D)の重合組成 | D-1 | D-2 | D-3 | D-4 | D-5 | D-6 | D-7 |
|----------------------|------|------|------|------|------|------|------|
| (A) ポリオルガノシロキサン(A-1) | 89 | 87 | 85 | 80 | 90 | 35 | |
| ポリオルガノシロキサン(A-2) | | | | | | | 87 |
| (B) メタクリル酸アリル | 1 | 3 | 5 | 10 | 0 | 0 | 3 |
| (C) アクリロニトリル | 2.5 | 2.5 | 2.5 | 2.5 | 2.5 | 16.5 | 2.5 |
| スチレン | 7.5 | 7.5 | 7.5 | 7.5 | 7.5 | 51.5 | 7.5 |
| クメンハイドロパーオキシド | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.04 | 0.01 |
| 重合転化率(%) | 99 | 99 | 99 | 99 | 99 | 98 | 99 |
| パウダー特性 | ○ | ◎ | ◎ | ◎ | × | ◎ | ◎ |

(B) ゴム変性スチレン系樹脂の製造

(製造例8) ゴム変性スチレン系樹脂(E-1)

攪拌機、還流冷却器、窒素吹込口、単量体追加口および温度計を備えた反応器に、純水200重量部、パルミチン酸ナトリウム0.7重量部(固形分)を仕込み、攪拌しながら窒素気流下で45℃まで昇温し、ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート0.3重量部、エチレンジアミン4酢酸2ナトリウム0.01

重量部および硫酸第一鉄（七水塩）0.0025重量部を加えた。1段目の単量体としてブチルアクリレート75重量部、トリアリルシアヌレート0.3重量部およびクメンハイドロパーオキシド0.037重量部の混合物を6時間かけて連続滴下追加し、追加終了後、45℃で1時間攪拌した。この際、滴下開始後1.5時間目および3時間目に各々パルミチン酸ナトリウム0.25重量部（固形分）を添加した。続いて、2段目の単量体としてブチルアクリレート25重量部、トリアリルシアヌレート0.4重量部およびクメンハイドロパーオキシド0.013重量部の混合物を3時間かけて連続滴下追加し、追加終了後、45℃で1時間攪拌し、重合を終了した。重合転化率は99%であった。得られたアクリル系ゴム重合体のラテックスの体積平均粒子径は0.092 μm であった。

続いて、攪拌機、還流冷却器、窒素吹込口、単量体追加口および温度計を備えた反応器に、純水250重量部、および上記アクリル系ゴム重合体ラテックス50重量部（固形分換算）を仕込み、攪拌しながら窒素気流下で65℃まで昇温し、パルミチン酸ナトリウム0.3重量部、ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート0.2重量部、エチレンジアミン4酢酸2ナトリウム0.01重量部および硫酸第一鉄（七水塩）0.0025重量部を加えた後、アクリロニトリル12重量部、スチレン38重量部およびクメンハイドロパーオキシド0.3重量部の混合物を5時間かけて連続滴下追加し、追加終了後、65℃で2時間攪拌し、重合を終了し、アクリル系ゴム含有グラフト共重合体（e-1）のラテックスを得た。重合転化率は98%であった。

【0047】

他方、攪拌機、還流冷却器、窒素吹込口、単量体追加口および温度計を備えた反応器に、純水250重量部およびパルミチン酸ナトリウム0.5重量部（固形分）を仕込み、攪拌しながら窒素気流下で70℃まで昇温した。70℃到達後、ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート0.4重量部、エチレンジアミン4酢酸2ナトリウム0.01重量部、硫酸第一鉄（七水塩）0.0025重量部を加えた後、アクリロニトリル28重量部、スチレン72重量部、クメンハイドロパーオキシド0.2重量部およびt-ドデシルメルカプタン0.3重量部の混合物を8時間かけて連続滴下追加した。この際、滴下開始後1.5時間目およ

び3時間目に各々パルミチン酸ナトリウム0.5重量部(固形分)を添加した。追加終了後70℃で2時間攪拌し、重合を終了し、重合体(e-2)のラテックスを得た。重合転化率は98%であった。


得られたアクリル系ゴム含有グラフト共重合体(e-1)ラテックスおよび重合体(e-2)ラテックスを60:40の割合で混合した後、塩化カルシウム3重量部を5重量%水溶液として添加し、凝固スラリーを得た。凝固スラリーを95℃まで加熱した後、50℃まで冷却して脱水後、乾燥させてパウダー状のゴム変性スチレン系樹脂(E-1)を得た。

(製造例9) ゴム変性スチレン系樹脂(E-2)

100L耐圧重合機に純水200重量部を仕込み、重合機内を脱気し、窒素置換した後、ブタジエン100重量部、ロジン酸カリウム0.3重量部、ロジン酸ナトリウム0.1重量部、炭酸ナトリウム0.05重量部および過硫酸カリウム0.2重量部を仕込んだ。60℃まで昇温して重合を開始し、30時間重合を継続させた。得られたジエン系ゴム重合体ラテックスの体積平均粒子径は0.2312 μ mであり、重合転化率は95%であった。

続いて、攪拌機、還流冷却器、窒素吹込口、単量体追加口および温度計を備えた反応器に、純水250重量部、および上記ジエン系ゴム重合体ラテックス70重量部(固形分換算)を仕込み、攪拌しながら窒素気流下で65℃まで昇温し、ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート0.2重量部、エチレンジアミン4酢酸2ナトリウム0.01重量部および硫酸第一鉄(七水塩)0.0025重量部を加えた後、アクリロニトリル8重量部、スチレン22重量部、クメンハイドロパーオキサイド0.3重量部の混合物を5時間かけて連続滴下追加し、追加終了後65℃で2時間攪拌し、重合を終了し、ジエン系ゴム含有グラフト共重合体(e-3)のラテックスを得た。重合転化率は98%であった。

得られたジエン系ゴム含有グラフト共重合体(e-3)ラテックスと製造例7で得られた重合体(e-2)ラテックスを20:80の割合で混合し、フェノール系抗酸化剤(旭電化工業(株)製AO-50)0.5重量部を加えた後、塩化カルシウム3重量部を5重量%水溶液として添加し、凝固スラリーを得た。凝固スラリーを95℃まで加熱した後、50℃まで冷却して脱水後、乾燥させてパウ



ダー状のゴム変性スチレン系樹脂 (E-2) を得た。

【0048】

(実施例 1)

ゴム変性スチレン系樹脂 (E-1) 99.7 部、ポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体 (D-1) 0.3 部、エチレンビスステアリルアミド 1 部およびフェノール系抗酸化剤 (旭電化工業 (株) 製、AO-20) 0.2 重量部を配合し、ヘンシェルミキサー (カワタ (株) 製、SMV-20) を用いて 5 分間攪拌してブレンドした。さらに、ベント式単軸押出機 ((株) タバタ製 HV-40-28) を用いてシリンダー設定温度 230℃ にて熔融混練して、樹脂組成物のペレットを製造した。得られたペレットを、射出成形機 ((株) ファナック製、FAS-75D) を用いて、シリンダー設定温度 240℃ にて必要な試験片を射出成形して作製し、物性評価を行った。その評価結果を表 2 に示す。

【0049】

(実施例 2～5) および (比較例 1～7)

表 2 に示したように、ポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体およびゴム変性スチレン系樹脂の組成比を変更した以外は、実施例 1 と同様にペレットを製造し、その後、射出成形を行って試験片を作製し物性評価を行った。その評価結果を表 2 に示す。

【0050】

(比較例 8)

表 2 に示したように、ポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体 (D-1) の代替としてシリコンオイル (東レ・ダウコーニング・シリコン (株) 製、SH-200 (粘度 10000 cST)) 0.3 重量部を使用した以外は、実施例 1 と同様にペレットを製造し、射出成形を行って試験片を作製し、物性評価を行った。その評価結果を表 2 に示す。

【0051】

(比較例 9)

樹脂組成比率をゴム変性スチレン系樹脂 (E-1) 99.2 部およびシリコンオイル 0.8 部に変更した以外は、比較例 8 と同様にしてペレットを製造し、

射出成形を行って試験片を作製し、物性評価を行った。その結果を表2に示す。

【0052】

【表2】

| | | 実施例 | | | | | | | 比較例 | | | | | | |
|-------|----------------|------|------|------|------|------|-----|-----|------|------|------|-----|------|------|------|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
| 樹脂組成物 | ゴム変性 | 99.7 | 99.7 | 99.7 | 99.2 | | 100 | | 99.7 | 99.7 | 99.7 | 95 | 99.7 | 99.7 | 99.2 |
| | スチレン系樹脂 | | | | | 99.7 | | 100 | | | | | | | |
| | D-1 | 0.3 | | | | 0.3 | | | | | | | | | |
| | D-2 | | 0.3 | | 0.8 | | | | | | | 5 | | | |
| | D-3 | | | 0.3 | | | | | | | | | | | |
| | D-4 | | | | | | | | 0.3 | | | | | | |
| | D-5 | | | | | | | | | 0.3 | | | | | |
| | D-6 | | | | | | | | | | 0.3 | | | | |
| | D-7 | | | | | | | | | | | | 0.3 | | |
| | シリコンオイル | | | | | | | | | | | | | 0.3 | 0.8 |
| 物性評価 | IZOD衝撃強度 (J/m) | 345 | 335 | 300 | 360 | 380 | 130 | 160 | 150 | 350 | 150 | 350 | 150 | 200 | 200 |
| | 引張強度 (MPa) | 33 | 33 | 33 | 33 | 48 | 33 | 48 | 33 | 33 | 32 | 28 | 33 | 33 | 32 |
| | 成形加工性 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | × | ○ | ○ | × |

【0053】

【発明の効果】

ゴム変性スチレン系樹脂に、本発明のポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体を少量配合した樹脂組成物より得られた成形品は、耐衝撃性、引張強度および成形加工性に優れる。

【書類名】

要約書

【要約】

【課題】 耐衝撃性、引張強度および成形加工性に優れるゴム変性スチレン系樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 ゴム変性スチレン系樹脂 (E) 99.9～97重量%およびポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体 (D) を0.1～3重量%からなる樹脂組成物であって、ポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体 (D) をポリオルガノシロキサン (A) 60～95重量部の存在下に分子内に重合性不飽和結合を2つ以上含む多官能性単量体 (b-1) 100～50重量%およびその他の共重合可能な単量体 (b-2) 0～50重量%からなる単量体 (B) 0.01～8重量部を重合し、さらにビニル系単量体 (C) 5～40重量部 ((A)、(B) および (C) を合わせて100重量部) を重合して得られるものとする。ことにより、上記の課題を解決できるゴム変性スチレン系樹脂組成物を提供できる。

【選択図】 なし

特願 2003-168261

ページ: 1/E

出願人履歴情報

識別番号

[000000941]

1. 変更年月日
[変更理由]

住所
氏名

1990年 8月27日

新規登録

大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号
鐘淵化学工業株式会社